

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-97541

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

|                           |       |        |     |        |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 D 11/00             | P S Z |        |     |        |
| B 4 1 J 2/01              |       |        |     |        |
| C 0 9 D 11/02             | P T F |        |     |        |

B 4 1 J 3/ 04 1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願平5-303427

(22) 出願日 平成5年(1993)11月9日

(31) 優先権主張番号 特願平4-298856

(32) 優先日 平4(1992)11月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-35723

(32) 優先日 平5(1993)2月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-35724

(32) 優先日 平5(1993)2月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 吉田 美春

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 林 広子

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

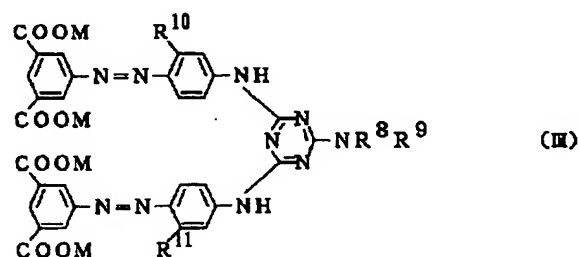
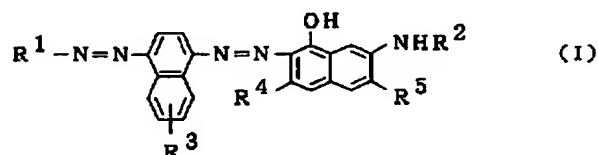
(54) 【発明の名称】 黒色再現性に優れた黒色インク組成物

(57) 【要約】

【目的】 良好な黒色を再現でき、保存安定性に優れたインク組成物の提供。

【構成】 下記的一般式 (I) で表される第一の染料と、C. I. ダイレクトイエロー 86、132 および 144、ならびに、下記的一般式 (II) および一般式 (III) で表される化合物からなる群から選択される第二の染料とを含んでなる、インク組成物。

【化1】

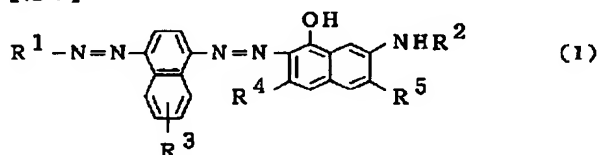


Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の一般式 (I) で表される第一の染料と、C. I. ダイレクトイエロー 86、132 および 144、ならびに、下記的一般式 (II) および一般式 (III) で表される化合物からなる群から選択される第二の染料とを含んでなる、インク組成物。

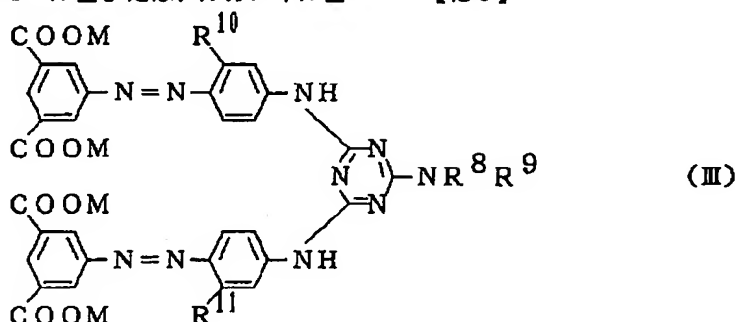
## 【化 1】



(式中、

R<sup>1</sup> は、水酸基、-NH<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>M または -COOM (ここで、M は水素原子、または、アルカリ金属、アンモニア若しくはアミン類由来のカチオン種を表す) で置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基を表し、

R<sup>2</sup> は、カルボキシアルキル基 (ここで、カルボキシ基はアルカリ金属またはアンモニアと塩を形成していてもよい)、置換されていてもよいアルコキシアルキル基、置換されていてもよいフェニル基またはアルカノイル基



(式中、

R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は、同一または異なっているもよく、それぞれ水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表すが、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> が同時に水素原子を表すことはなく、

R<sup>10</sup> および R<sup>11</sup> は、同一または異なっているもよく、それぞれ水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を表す)

【請求項 2】 R<sup>1</sup> が、水酸基、-NH<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>M または -COOM (ここで、M は水素原子、または、アルカリ金属、アンモニア若しくはトリ (ヒドロキシ C<sub>1</sub>-6 アルキル) アミン由来のカチオン種を表す) で置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基を表し、

R<sup>2</sup> が、カルボキシアルキル基 (ここで、カルボキシ基はアルカリ金属またはアンモニアと塩を形成していてもよい)、置換されていてもよい C<sub>1</sub>-6 アルコキシ C<sub>1</sub>-6 アルキル基、置換されていてもよいフェニル基

を表し、

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> は、同一または異なっているもよく、それぞれ水素原子または -SO<sub>3</sub>M (ここで、M は上で定義したものと同一意味を表す) を表すが、但し、R<sup>1</sup> が -SO<sub>3</sub>M で置換されたフェニル基を表し、かつ、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> のいずれもが -SO<sub>3</sub>M を表す場合は除く)

## 【化 2】



(式中、

R<sup>6</sup> は、水酸基、-NH<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>M または -COOM (ここで、M は水素原子、または、アルカリ金属、アンモニア若しくはアミン類由来のカチオン種を表す) で置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基を表し、

R<sup>7</sup> は、水素原子または -SO<sub>3</sub>M (ここで、M は上で定義したものと同一意味を表す) を表す)

## 【化 3】

または C<sub>1</sub>-6 アルカノイル基を表し、

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> が、同一または異なっているもよく、それぞれ水素原子または -SO<sub>3</sub>M (ここで、M は上で定義したものと同一意味を表す) を表す一般式 (I) の染料を含んでなる、請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 3】 一般式 (I) の染料を、0.1~10 重量% 含有してなる、請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 4】 C. I. ダイレクトイエロー 86、132 または 144 を、0.001~0.5 重量% 含有してなる、請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 5】 一般式 (II) の染料を、0.001~0.5 重量% 含有してなる、請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 6】 一般式 (III) の染料を、0.005~0.5 重量% 含有してなる、請求項 1 記載のインク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】 【発明の背景】

【産業上の利用分野】 黒色再現性に優れたインク組成物およびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 黒色インクは、インクジェット記録用インク組成物として、モノカラーおよびフルカラーのいずれにも使用される重要なインク組成物である。黒色インクの染料としては、C. I. フードブラック 2（特開昭 59-93766号公報など）や、それと類似の構造を持つ染料（特開平 3-91577号公報など）が従来広く用いられている。

【0003】 しかしながら、これらの染料は色相がやや青味がかった傾向にあり、本来の黒色（例えば、墨や漆のような黒色）とはやや異なったものであった。

【0004】 そこで、その色相を改良するためにこれらの染料と他の染料を組み合わせることが提案されている（特開平 2-36279号公報）。しかし、染料を組み合わせることによってインクの保存安定性の低下が観察されることがあった。さらに、300dpi 以上の高密度、5kHz 以上の高周波数のインクジェットプリンタにそのようなインクを用いた場合、吐出安定性に欠け、ノズルの目詰まりを生じることがあった。また、画像品質を高めるために特殊な記録材（例えば、紙などの基材上に顔料とバインダーとを含んでなるインク受容層を形成したコート紙）を用いることが提案されている。このようなコート紙を用いると黒色の再現性に優れるが、普通紙においても良好な黒色が再現でき、鮮明な画像が得られることが望まれているといえる。

【0005】 さらに、水溶性染料を用いた水性インクにあつては、印字物の耐水性の向上が一般的な課題として挙げられている（例えば、特開平 3-91577号、特開平 4-226175号、特開平 4-233975号など）。上記した特開平 2-36279号公報記載のインク組成物にあつても、その印字物の耐水性には改善の余地があったといえる。

【0006】 またさらに、インクジェット記録方式に用いられるインク組成物には、吐出ノズルを詰まらせない

こと、また目詰まりが生じても容易に回復可能であること、さらに、保存中にインク物性が変化しないことなどの特性が一般に要求される。よって、インクジェット記録用インク組成物にあつては、黒色再現性、耐水性に優れると同時に、ノズルを目詰まりさせないこと、目詰まり回復性および保存安定性に優れることなどの要求を満足する必要がある。

## 【0007】 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明は、良好な黒色を再現でき、保存安定性に優れたインク組成物およびそれを用いたインクジェット記録方法の提供をその目的としている。

【0008】 また本発明は、良好な黒色を普通紙において再現でき、鮮明な画像形成が可能なインク組成物およびそれを用いたインクジェット記録方法の提供をその目的としている。

【0009】 さらに本発明は、耐水性に加えて、インクジェット記録用インク組成物に要求される諸特性、例えばノズルを目詰まりさせないこと、保存安定性に優れること、などを満足するインク組成物の提供をその目的としている。

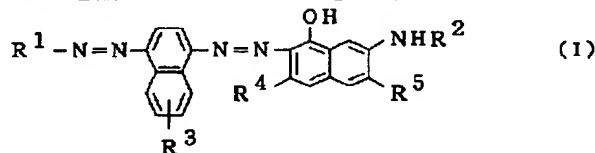
【0010】 本発明者らは今般、特定の構造を有する二種類の染料を組み合わせることによって、良好な黒色を再現でき、かつ、目詰まり回復性および保存安定性に優れたインク組成物が得られることを見出した。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によるインク組成物は、下記の一般式（I）で表される第一の染料と、C. I. ダイレクトイエロー 86、132 および 144、ならびに、下記の一般式（II）および一般式（III）で表される化合物からなる群から選択される第二の染料とを含んでなるもの、である。

## 【0012】

## 【化 4】



【0013】 （式中、 $\text{R}^1$  は、水酸基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$  または  $-\text{COOM}$ （ここで、 $\text{M}$  は水素原子、または、アルカリ金属、アンモニア若しくはアミン類由来のカチオン種を表す）で置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基を表し、 $\text{R}^2$  は、カルボキシアルキル基（ここで、カルボキシ基はアルカリ金属またはアンモニアと塩を形成していてもよい）、置換されていてもよいアルコキシアルキル基、置換されていてもよいフェニル基またはアルカノイル基を表し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は、同一または異なってもよく、それぞれ水素原子または  $-\text{SO}_3\text{M}$ （ここで、 $\text{M}$  は上で定義したものと

同じ意味を表す）を表すが、但し、 $\text{R}^1$  が  $-\text{SO}_3\text{M}$  で置換されたフェニル基を表し、かつ、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  のいずれもが  $-\text{SO}_3\text{M}$  を表す場合は除く）

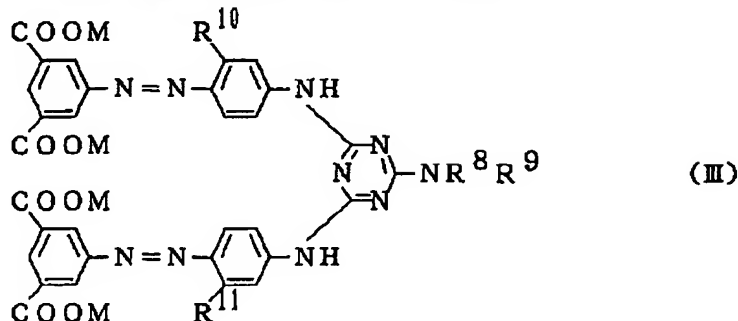
## 【0014】

## 【化 5】



【0015】 （式中、 $\text{R}^6$  は、水酸基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{S}$

O<sub>3</sub>Mまたは-COOM（ここで、Mは水素原子、または、アルカリ金属、アンモニア若しくはアミン類由来のカチオン種を表す）で置換されていてもよいフェニル基またはナフチル基を表し、R<sup>7</sup>は、水素原子または-S



【0017】（式中、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、同一または異なっているもよく、それぞれ水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表すが、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>が同時に水素原子を表すことはなく、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は、同一または異なっているもよく、それぞれ水素原子、アルキル基またはアルコキシ基を表す）

【0018】【発明の具体的説明】

#### 第一の染料

本発明によるインク組成物に用いられる第一の染料は、上記一般式（I）で表される化合物である。一般式（I）で表される化合物は、単独でも黒色インクの染料として用いられる染料である。本発明においては、後記する染料と組み合わせて添加され、インク組成物とされる。

【0019】一般式（I）においてR<sup>1</sup>が表すフェニル基またはナフチル基は未置換であっても置換されていてもよい。R<sup>1</sup>が置換フェニル基を表す場合、モノ置換（好ましくは、3-位または4-位置置換）フェニル基、および、ジ置換（好ましくは2、4-位、または、3、5位ジ置換）フェニル基である化合物が好ましい。好ましい置換基としては、水酸基、-NH<sub>2</sub>、スルホン酸基およびカルボキシ基が挙げられる。このスルホン酸基およびカルボキシ基は、遊離の酸であっても塩を形成していてもよい。好ましい塩としては、アルカリ金属、アンモニア、アミン（好ましくは、トリ（ヒドロキシC<sub>1</sub>-6アルキル）アミン）との塩が挙げられる。

【0020】さらにR<sup>1</sup>が表すナフチル基は、1-または2-ナフチルいずれであってもよく、また未置換であっても置換されていてもよい。R<sup>1</sup>が置換ナフチルである場合、好ましい置換基としては、前記フェニル基の場合と同様のものが挙げられる。

【0021】また、一般式（I）においてR<sup>2</sup>が表すカ

O<sub>3</sub>M（ここで、Mは上で定義したものと同一意味を表す）を表す）

【0016】

【化6】

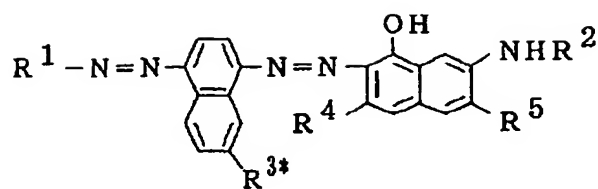
ルボキシアルキル基は、好ましくはカルボキシC<sub>1</sub>-6アルキル基、より好ましくはカルボキシC<sub>1</sub>-4アルキル基である。このカルボキシ基はアルカリ金属またはアンモニアと塩を形成しているのが好ましい。また、R<sup>2</sup>が表すアルコキシアルキル基は、好ましくはC<sub>1</sub>-6アルコキシC<sub>1</sub>-6アルキル基、より好ましくはC<sub>1</sub>-4アルコキシC<sub>1</sub>-4アルキル基である。このアルコキシアルキル基に存在する一以上の水素原子は置換されていてもよく、好ましい置換基の例としては水酸基、-NH<sub>2</sub>などが挙げられる。また、R<sup>2</sup>が表すフェニル基は置換されていてもよく、好ましい置換基の例としては水酸基、-NH<sub>2</sub>などが挙げられる。またさらに、R<sup>2</sup>が表すアルカノイル基は好ましくは、C<sub>1</sub>-6アルカノイル基、より好ましくはC<sub>1</sub>-4アルカノイル基である。一般式（I）においてR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、同一または異なっているもよく、それぞれ水素原子またはスルホン酸基を表す。このスルホン酸基は遊離の酸であっても塩を形成していてもよい。好ましい塩としては、アルカリ金属、アンモニア、アミン（好ましくは、トリ（ヒドロキシC<sub>1</sub>-6アルキル）アミン）との塩が挙げられる。

【0022】一般式（I）において、R<sup>1</sup>が-SO<sub>3</sub>Mで置換されたフェニル基を表し、かつ、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>のいずれもが-SO<sub>3</sub>Mを表す化合物は、本発明によるインク組成物には利用することができない。本発明者らの実験によれば、このような化合物群を用いたインク組成物は好ましい諸特性を示さなかったからである。

【0023】一般式（I）で表される化合物の好ましい具体例を示せば、次の表に示される通りである。

【0024】


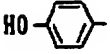
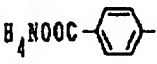
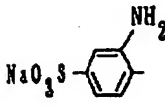
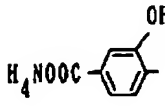
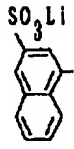
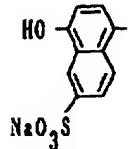
【化7】



| 化合物<br>No. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>  | R <sup>3*</sup>                  | R <sup>4</sup>                   | R <sup>5</sup>      |
|------------|----------------|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| 1          |                | H   | H                                | -SO <sub>3</sub> Na              | -SO <sub>3</sub> Na |
| 2          |                | -CH <sub>2</sub> COOLi  | -SO <sub>3</sub> Li              | -SO <sub>3</sub> Li              | H                   |
| 3          |                | -COCH <sub>3</sub>  | -SO <sub>3</sub> Na              | -SO <sub>3</sub> Na              | -SO <sub>3</sub> Na |
| 4          |                | $-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> | H                   |
| 5          |                | H   | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> | H                   |
| 6          |                | $-\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ | H                                | -SO <sub>3</sub> Na              | H                   |

【0025】

【化8】

| 化合物<br>No. | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                                      | R <sup>3*</sup>                  | R <sup>4</sup>                   | R <sup>5</sup>                   |
|------------|---|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 7          |    | H   | H                                | H                                | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> |
| 8          |    | H   | -SO <sub>3</sub> Na              | -SO <sub>3</sub> Na              | H                                |
| 9          |    | H   | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> | H                                |
| 10         |    | -CH <sub>2</sub> COONa                              | -SO <sub>3</sub> Na              | -SO <sub>3</sub> Na              | H                                |
| 11         |   | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONH <sub>4</sub> | H                                | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> | H                                |
| 12         |  | H   | -SO <sub>3</sub> Li              | -SO <sub>3</sub> Li              | H                                |
| 13         |  | H   | -SO <sub>3</sub> Na              | -SO <sub>3</sub> Na              | -SO <sub>3</sub> Na              |

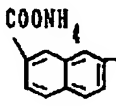
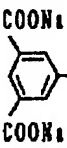
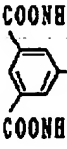
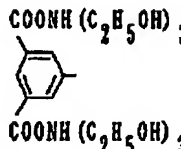
【0026】

【化9】

| 化合物<br>No. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>                         | R <sup>3*</sup>     | R <sup>4</sup>                   | R <sup>5</sup>                   |
|------------|----------------|--|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 14         |                |  | H                   | -SO <sub>3</sub> Na              | H                                |
| 15         |                | -CH <sub>2</sub> COONa                 | H                   | -SO <sub>3</sub> Na              | -SO <sub>3</sub> Na              |
| 16         |                | -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOLi | -SO <sub>3</sub> Li | -SO <sub>3</sub> Li              | H                                |
| 17         |                | H                                      | -SO <sub>3</sub> Li | -SO <sub>3</sub> Li              | H                                |
| 18         |                | -COCH <sub>3</sub>                     | H                   | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> |
| 19         |                | H                                      | -SO <sub>3</sub> Na | H                                | -SO <sub>3</sub> Na              |

【0027】

【化10】

| 化合物<br>No. | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>     | R <sup>3*</sup>  | R <sup>4</sup>  | R <sup>5</sup>      |
|------------|--|--------------------|--|---|---------------------|
| 20         |   | H                  | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub>                                   | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub>                      | H                   |
| 21         |   | H                  | H  | -SO <sub>3</sub> Na                                   | -SO <sub>3</sub> Na |
| 22         |   | H                  | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub>                                   | -SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub>                      | H                   |
| 23         |  | -COCH <sub>3</sub> | -SO <sub>3</sub> NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub> | -SO <sub>3</sub> NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) | H                   |

【0028】上記一般式(Ⅰ)の染料は、公知の方法またはそれに類似する方法を用いて製造することができる。例えば、一般式(Ⅰ)の染料は特開平2-140270号公報、カラーインデックス第3版(Colour Index, Third Edition, The society of Dyers and Colourists)に記載の方法によって製造することができる。

#### 【0029】第二の染料

本発明によるインク組成物に用いられる第二の染料は、C. I. ダイレクトイエロー86、132および144、ならびに、下記的一般式(Ⅱ)および一般式(Ⅲ)で表される化合物からなる群から選択される染料である。C. I. ダイレクトイエロー86、132および144は、例えばカラーインデックス第3版(Colour Index, Third Edition, The society of Dyers and Colourists)に記載されている。

【0030】一般式(Ⅱ)で表される化合物は、単独でも染料として用いられる化合物である。一般式(Ⅱ)において、R<sup>6</sup>が表すフェニル基またはナフチル基は未置

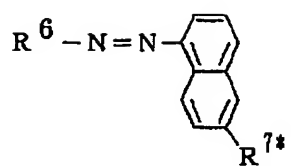
換であっても置換されていてもよい。R<sup>6</sup>が置換フェニル基を表す場合、好ましい置換基の例としては、水酸基、-NH<sub>2</sub>、スルホン酸基およびカルボキシ基が挙げられる。このスルホン酸基およびカルボキシ基は、遊離の酸であっても塩を形成していてもよい。好ましい塩としては、アルカリ金属、アンモニア、アミン(好ましくは、トリ(ヒドロキシC<sub>1</sub>-6アルキル)アミン)との塩が挙げられる。これらの置換基の位置は特に限定されないが、3-または4-位が好ましい。また、R<sup>6</sup>が表すナフチル基は、1-または2-ナフチルいずれであってもよく、また未置換であっても置換されていてもよい。R<sup>1</sup>が置換ナフチルである場合、好ましい置換基としては、前記フェニル基の場合と同様のものが挙げられる。





【0031】一般式(Ⅱ)で表される化合物の好ましい具体例を示せば、次の表に示される通りである。

#### 【0032】

#### 【化11】


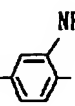


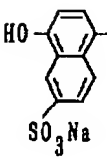

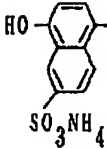




| 化合物<br>No. | $R^6$   | $R^{7*}$                  |
|------------|---|---------------------------|
| 1          |    | $-\text{SO}_3\text{Na}$   |
| 2          |    | H                         |
| 3          | $\text{NaO}_3\text{S} - \text{[Phenyl ring]}$                                       | H                         |
| 4          |   | H                         |
| 5          | $\text{NaOOC} - \text{[Phenyl ring]}$   | $-\text{SO}_3\text{Na}$   |
| 6          |  | $-\text{SO}_3\text{NH}_4$ |

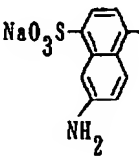


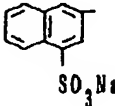
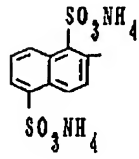
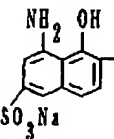
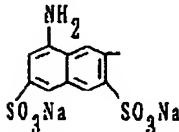
【0033】

【化12】

| 化合物<br>No. | R <sup>6</sup>   | R <sup>7*</sup>  |
|------------|--|--|
| 7          | HO-   | -SO <sub>3</sub> Na  |
| 8          | H (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S-  | -SO <sub>3</sub> H (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub> H |
| 9          |   | -SO <sub>3</sub> Na  |
| 10         | SO <sub>3</sub> Li-   | -SO <sub>3</sub> Li  |
| 11         | HO-    | -SO <sub>3</sub> Na  |
| 12         | NaO <sub>3</sub> S-   | H  |
| 13         | HO-   | H  |

【0034】

【化13】

| 化合物<br>No. | R <sup>6</sup>  | R <sup>7*</sup>   |
|------------|---|---|
| 14         |    | H   |
| 15         |    | -SO <sub>3</sub> Li   |
| 16         |    | -SO <sub>3</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub> H |
| 17         |    | -SO <sub>3</sub> Na   |
| 18         |   | H   |
| 19         |  | H   |
| 20         |  | H   |

【0035】上記一般式(II)の染料は、公知の方法またはそれに類似する方法を用いて製造することができる。例えば、一般式(II)の染料は特開平2-140270号公報に黒色塗料の中間体として記載されており、この公報の記載に従って製造することができる。

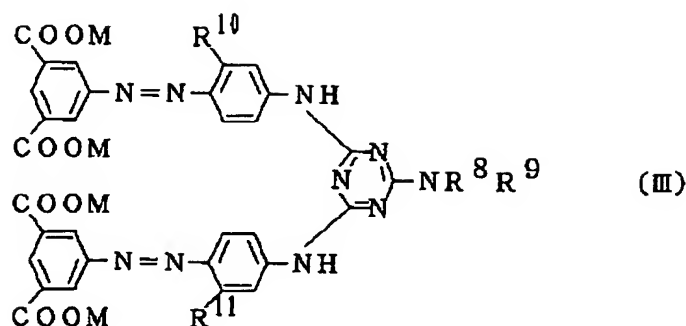
【0036】一般式(III)で表される化合物は、一般式(II)の化合物と同様に、単独でも染料として用いられる化合物である。一般式(III)において、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>が表すアルキル基は、好ましくはC<sub>1</sub>-6アルキル基、より好ましくはC<sub>1</sub>-4アルキル基を表す。また、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>が表すヒドロキシアルキル基は、好ましくはヒドロキシC<sub>1</sub>-6アルキル基、より好ましくはヒ

ドロキシC<sub>1</sub>-4アルキル基を表す。R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>が同時に水素原子を表す化合物は本発明の範囲から除かれる。一般式(III)においてR<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>が表すアルキル基は、好ましくはC<sub>1</sub>-6アルキル基、より好ましくはC<sub>1</sub>-4アルキル基を表す。また、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>が表すアルコキシ基は、好ましくはC<sub>1</sub>-6アルコキシ基、より好ましくはC<sub>1</sub>-4アルコキシ基を表す。

【0037】一般式(III)で表される化合物の好ましい具体例を示せば、次の表に示される通りである。

【0038】

【化14】



| 化合物<br>No. | M   | R <sup>8</sup>                    | R <sup>9</sup>                    | R <sup>10</sup>    | R <sup>11</sup>    |
|------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|
| 1          | Na  | H                                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | H                  | H                  |
| 2          | NH <sub>4</sub>                                   | H                                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | -CH <sub>3</sub>   | -CH <sub>3</sub>   |
| 3          | NH <sub>4</sub>                                   | H                                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | -O-CH <sub>3</sub> | -O-CH <sub>3</sub> |
| 4          | Li  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | -CH <sub>3</sub>   | -CH <sub>3</sub>   |
| 5          | NH <sub>4</sub>                                   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | -CH <sub>3</sub>   | -CH <sub>3</sub>   |
| 6          | Na  | -CH <sub>3</sub>                  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | -O-CH <sub>3</sub> | -O-CH <sub>3</sub> |
| 7          | Na  | -CH <sub>3</sub>                  | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | -O-CH <sub>3</sub> | -O-CH <sub>3</sub> |
| 8          | NH <sub>4</sub>                                   | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | -CH <sub>3</sub>   | -CH <sub>3</sub>   |
| 9          | NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>3</sub> | H                                 | -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | -O-CH <sub>3</sub> | -O-CH <sub>3</sub> |

【0039】上記一般式 (III) の染料は、公知の方法またはそれに類似する方法を用いて製造することができる。例えば、一般式 (III) の染料は特開平 3-179100 号公報、カラーインデックス第 3 版 (Colour Index, Third Edition, The society of Dyers and Colourists) に記載の方法によって製造することができる。

#### 【0040】インク組成物

本発明によるインク組成物は、上記一般式 (I) の染料を、0.1~10 重量% の範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは 1~5 重量% である。一般式 (I) の染料が上記範囲を下回ると十分な濃度の印字が得られない場合があり、また上記範囲を上回ると染料の溶解安定が悪化し、ノズルの目詰まりが生じてしまったりする場合がある。一般式 (I) の染料は単独でも、また 2 種以上混合して添加されてもよい。

【0041】本発明によれば、上記第一の染料とともに第二の染料を含有することにより、黒色の再現性に優れたインク組成物が提供される。

【0042】本発明によるインク組成物は、第二の染料としての C. I. ダイレクトイエロー 86、132 または 144 を、0.001~0.5 重量% の範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは 0.005~0.4 重量% である。

【0043】また、第二の染料が一般式 (II) の染料である場合、本発明によるインク組成物は、一般式 (II) の染料を、0.001~0.5 重量% の範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは 0.05~0.4 重量% である。

【0044】また、第二の染料が一般式 (III) の染料である場合、本発明によるインク組成物は、一般式 (III)

の染料を、0.005～0.5重量%の範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは0.01～0.4重量%である。

【0045】これら第二の染料は単独でも、また2種以上混合して添加されてもよい。本発明によるインク組成物の溶媒としては、水または水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を用いることができ、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が好ましい。水と混合して用いられる水溶性有機溶剤としては、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどの低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのエーテル類；ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどの含窒素化合物；チオジグリコール、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物などが挙げられる。特に1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどの含窒素化合物の添加が目詰まりの回復性の観点から好ましく、好ましい添加量は1～10重量%程度である。さらに、トリエタノールアミンの添加が染料の発色性、印字濃度の観点から好ましく、好ましい添加量は0.5～2重量%程度である。

【0046】また、本発明によるインク組成物には、その黒色再現性などの効果を損なわない範囲で、さらに染料が添加されていてもよい。本発明の好ましい態様によれば、界面活性な性質を有する染料の添加が有利である。そのような界面活性を有する染料の添加によって、インク組成物の記録ヘッドおよびインク流路に対する濡れ性が改善される。その結果、記録ヘッドまたはインク流路に入り込んだ気泡が容易に排出されるからである。そのような染料の具体例としては、C. I. ダイレクトブラック154、168などが挙げられる。

【0047】さらに本発明によるインク組成物はインク組成物の諸特性の改善のために必要により種々の添加剤を添加することができ、例えば樹脂、ポリマー、界面活性剤、pH調整剤、防カビ剤、紫外線吸収剤などを添加することができる。

【0048】

【実施例】本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0049】インク組成物の製造

次の表1～5に記載の組成を有するインク組成物、すなわち実施例A1～10、B1～10、C1～12、D1～10ならびにE1～11および比較例A1～3、B1

～3、C1～3、D1～3ならびにE1～3、を次のように製造した。すなわち、各成分を十分に混合し、混合物を孔径0.8μmのメンブランフィルターで加圧濾過した。その後、真空ポンプ脱気処理をして、インク組成物を得た。なお、表中の成分量の残量は水である。

#### 【0050】評価試験

上記実施例および比較例によるインク組成物の諸特性を次のように評価した。その結果は表に示される通りである。なお、評価試験において、印字サンプルおよびベタ印字サンプルは、上記実施例および比較例によるインク組成物を用いて、インクジェットプリンターHG-5130（セイコーエプソン株式会社製）によって印字したものをいう。さらに、表中における括弧内の評価はインクジェットプリンターBJ-330（キャノン株式会社製）を用いて同様に実施した評価試験の結果である。さらに、評価試験（2）および（6）における記録紙

（a）～（e）は、それぞれ（a）インクジェット用コート紙NM（三菱製紙株式会社より）、（b）Cannon D（キャノン販売株式会社より）、（c）Xerox 4024（Xerox Co.）、（d）Xerox P（富士ゼロックス株式会社より）および（e）Ricopy 6200（株式会社リコーより）を表す。

#### 【0051】評価試験1：耐水性

（1）印字サンプルの印字部に水滴を滴下し、自然乾燥させた後のサンプルの状態を観察し、次のように評価した。

◎：初期状態と変化なし、

○：わずかに染料が溶け出しているが、文字ははっきり読み取れる、

△：にじみがあるが、文字は読み取れる、

×：文字がにじみ、読み取れない。

（2）ベタ印字サンプルを24時間水に漬けた。浸漬前のOD値と浸漬後のOD値とから、下記の式に従い、耐水性を評価した。

$$\text{耐水性 (\%)} = \frac{\text{浸漬後のOD値}}{\text{浸漬前のOD値}} \times 100$$

#### 【0052】評価試験2：漆黑性

記録紙（a）～（e）に印字したベタ印字サンプルの色調を目視により観察し、次のように評価した。

◎：ほぼ純黒色で鮮明、

○：純黒色だが、鮮明さにやや欠ける、

△：純黒色だが、鮮明さに劣る、

×：黒色に近いが黒とは異なる色相が観察される。

#### 【0053】評価試験3：目詰まり回復性

インクジェットプリンターHG-5130にインク組成物を充填し、記録ヘッドにキャップをせずに40℃で1か月間放置した。その後、正常な印字が可能となるまでのクリーニング操作の回数を次のように評価した。

◎：0～2回

○：3～5回

△：5回以上

×：回復せず

【0054】評価試験4：吐出安定性

(1) ピエゾ駆動型オンデマンドタイプのインクジェット記録用ヘッド(48ノズル、40 $\mu$ m径)を用い、駆動周波数7.2及び10kHzで1000枚の記録紙に連続印字を行った。その結果を次のように評価した。

○：異常なし

×：吐出不良、印字の乱れが発生

(2) インクジェットプリンターのヘッド内に故意に気泡を入れた後、ドット抜けなく印字が行えるまでのクリーニング操作の回数を次のように評価した。

◎：1回

○：2～3回

△：4～5回

×：5回以上または回復せず

【0055】評価試験5：保存安定性

インク組成物をガラス容器に密封し、-30℃および70℃に1か月間放置した。放置の前後でインク物性の変化、色調の変化がないか、放置後不溶物の析出がないか

どうかを観察し、次のように評価した。

○：物性、色調に変化がなく、析出物の発生もない

△：物性、色調に変化が見られる

×：物性または色調に変化があるか、または析出物の発生が見られた

【0056】評価試験6：画像品質

印字を目視で観察し、画像の鮮明さをにじみ及び濃度の観点から次のように評価した。

◎：にじみがなく、濃度が高い、

○：ややにじみが見られるが画像には影響がなく、濃度も高い、

×：にじみがひどく、濃度が低い。

【0057】評価試験7：耐光性

ベタ印字サンプルにキセノンフェードメーターで50時間光を照射し、照射前後のOD値の変化率を次のように評価した。

○：0～5%未満

△：5以上10%未満

×：10以上。

【0058】

【表1】

表 1

|                                | 実 施 例      |            |          |             |            |             |             |          |              |                    | 比 較 例    |           |           |
|--------------------------------|------------|------------|----------|-------------|------------|-------------|-------------|----------|--------------|--------------------|----------|-----------|-----------|
|                                | A1         | A2         | A3       | A4          | A5         | A6          | A7          | A8       | A9           | A10                | A1       | A2        | A3        |
| 第一の染料<br>一般式 (I) 化合物No. (wt%)  | 4<br>(2)   | 7<br>(2.5) | 8<br>(4) | 12<br>(3)   | 13<br>(2)  | 14<br>(2.5) | 17<br>(5)   | 2<br>(3) | 7<br>(9)     | 10(0.5)<br>15(0.5) | 4<br>(2) | 12<br>(3) | 7<br>(10) |
| 第二の染料<br>一般式 (II) 化合物No. (wt%) | 6<br>(0.4) | 4<br>(0.3) | 7<br>(1) | 10<br>(0.4) | 7<br>(0.1) | 14<br>(0.5) | 15<br>(0.5) | 2<br>(1) | 4(1)<br>6(1) |                    |          |           |           |
| 染料添加比 (第一) : (第二)              | 1:0.2      | 1:0.12     | 1:0.25   | 1:0.13      | 1:0.05     | 1:0.2       | 1:0.1       | 1:0.33   | 1:0.22       | 1:0.10             |          |           |           |
| グリセリン                          | 8          |            | 6        | 5           | 3          |             | 10          |          | 15           | 5                  | 8        | 5         | 15        |
| ジエチレングリコール                     |            | 15         |          |             |            | 10          | 10          |          |              |                    |          |           |           |
| ポリエチレングリコール200                 |            |            |          |             |            |             | 10          |          |              |                    |          |           |           |
| 1,3-プロパンジオール                   |            |            | 10       |             |            |             |             | 10       |              |                    |          |           |           |
| チオジグリコール                       |            |            |          |             |            |             |             |          |              |                    |          |           |           |
| 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン            |            |            |          | 2           |            |             |             |          |              |                    |          | 2         |           |
| 2-ピロリドン                        |            |            |          |             | 3          |             |             |          | 10           |                    |          |           | 10        |
| N-メチル-2-ピロリドン                  |            |            |          |             |            |             |             | 1        |              |                    |          |           |           |
| トリエタノールアミン                     |            |            |          |             |            | 1           |             |          |              |                    |          |           |           |
| エタノール                          | 6          |            |          |             | 5          |             |             | 2        |              |                    | 6        |           |           |
| 1-プロパノール                       |            |            | 4        | 3           |            |             |             |          |              | 7                  |          | 3         |           |
| 2-プロパノール                       |            | 3.5        |          |             |            | 2           |             |          |              |                    |          |           |           |
| リーフィノール465                     |            |            |          |             |            |             | 1           |          | 1            |                    |          |           | 1         |
| $\alpha$ -シクロデキストリン            |            |            |          |             |            |             |             |          |              | 3                  |          |           |           |

表 1 (つづき)

|             | 実 施 例  |    |    |    |    |    |    |    |    |     | 比 較 例 |    |    |
|-------------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-------|----|----|
|             | A1     | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 | A9 | A10 | A1    | A2 | A3 |
| 試験 1 耐水性    | (1) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (2) 95 | 90 | 87 | 92 | 90 | 90 | 85 | 88 | 90 | 82  | 95    | 90 | 90 |
| 試験 2 漆黒性    | (a) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (b) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (c) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (d) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (e) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 3 目詰り回復性 | ◎      | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 4 吐出安定性  | (1) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (2) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 5 保存安定性  | ◎      | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 6 画像品質   | (a) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (b) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (c) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (d) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (e) ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 7 耐光性    | ◎      | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎   | ◎     | ◎  | ◎  |



表 2

|                               | 実 施 例    |          |           |           |           |             |           |          |               |                    | 比 較 例    |           |            |
|-------------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|----------|---------------|--------------------|----------|-----------|------------|
|                               | B1       | B2       | B3        | B4        | B5        | B6          | B7        | B8       | B9            | B10                | B1       | B2        | B3         |
| 第一の染料<br>一般式 (I) 化合物No. (wt%) | 1<br>(2) | 8<br>(3) | 10<br>(5) | 13<br>(3) | 22<br>(2) | 16<br>(2.5) | 15<br>(5) | 3<br>(3) | 1(9)<br>21(1) | 11(0.5)<br>20(0.5) | 1<br>(2) | 13<br>(3) | 22<br>(10) |
| 第二の染料<br>C. I. 71710-86 (wt%) | 0.5      | 1        | 2         | 0.4       | 0.3       | 0.1         | 0.02      | 0.015    | 4             | 0.05               |          |           |            |
| 染料添加比 (第一):(第二)               | 1:0.25   | 1:0.33   | 1:0.40    | 1:0.13    | 1:0.15    | 1:0.04      | 1:0.004   | 1:0.005  | 1:0.40        | 1:0.10             |          |           |            |
| グリセリン                         | 8        |          | 6         | 5         | 3         |             |           |          | 15            | 5                  | 8        | 5         | 15         |
| ジエチレングリコール                    |          | 15       |           |           |           | 10          | 10        |          |               |                    |          |           |            |
| ポリエチレングリコール200                |          |          |           |           |           |             | 10        |          |               |                    |          |           |            |
| 1,3-プロパンジオール                  |          |          |           |           |           |             |           | 10       |               |                    |          |           |            |
| チオジグリコール                      |          |          | 6         |           |           |             |           |          |               |                    |          |           |            |
| 1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン            |          |          |           | 2         |           |             |           |          |               |                    |          | 2         |            |
| 2-ピロリドン                       |          |          |           |           | 3         |             |           |          | 10            |                    |          |           | 10         |
| N-メチル-2-ピロリドン                 |          |          |           |           |           |             |           | 1        |               |                    |          |           |            |
| トリエタノールアミン                    |          |          |           |           | 1         | 1           |           |          |               |                    |          |           |            |
| エタノール                         | 6        |          |           |           | 5         |             |           | 2        |               |                    | 6        |           |            |
| 1-プロパノール                      |          |          | 4         | 3         |           |             |           |          |               | 7                  |          | 3         |            |
| 1-プロパノール                      |          | 3.5      |           |           |           | 2           |           |          |               |                    |          |           |            |
| リーフィノール465                    |          |          |           |           |           |             | 1         |          | 1             |                    |          |           | 1          |
| α-シクロデキストリン                   |          |          |           |           |           |             |           |          |               | 3                  |          |           |            |

表 2 (つづき)

| 実 施 例            |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 比 較 例 |      |  |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|--|
|                  | B1   | B2   | B3   | B4   | B5   | B6   | B7   | B8   | B9   | B10  | B1   | B2    | B3   |  |
| 試験 1 耐 水 性       | ◎    | ◎    | ○    | ◎    | ○    | ◎    | ◎    | ○    | ○    | ○    | ◎    | ◎     | ○    |  |
|                  | 90   | 95   | 85   | 87   | 85   | 90   | 87   | 90   | 90   | 92   | 90   | 87    | 85   |  |
| 試験 2 漆 黒 性       | (a)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
|                  | (b)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
|                  | (c)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
|                  | (d)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
|                  | (e)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
| 試験 3 目 詰 り 回 復 性 | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(△) | ◎(◎) | ◎(△) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | △(△) |  |
| 試験 4 吐 出 安 定 性   | (1)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
|                  | (2)  | ○    | ○    | ◎    | ◎    | ○    | ◎    | ◎    | ○    | ○    | ○    | ◎     | ○    |  |
| 試験 5 保 存 安 定 性   | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○     | ○    |  |
| 試験 6 画 像 品 質     | (a)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
|                  | (b)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(△) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
|                  | (c)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
|                  | (d)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
|                  | (e)  | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎) | ◎(◎)  | ◎(◎) |  |
| 試験 7 耐 光 性       | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | △    | ○     | ○    |  |

表 3

|                                 | 実 施 例      |            |            |            |            |             |             |             |               |                    |                         |                       |                         | 比 較 例    |           |            |
|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|---------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|----------|-----------|------------|
|                                 | C1         | C2         | C3         | C4         | C5         | C6          | C7          | C8          | C9            | C10                | C11                     | C12                   | C13                     | C1       | C2        | C3         |
| 第一の染料<br>一般式(1) 化合物No. (n15)    | 1<br>(2)   | 8<br>(3)   | 10<br>(5)  | 13<br>(3)  | 22<br>(2)  | 16<br>(2.5) | 15<br>(5)   | 3<br>(3)    | 1(9)<br>21(1) | 11(0.5)<br>20(0.5) | 5(3)                    | 5(3)                  | 22(2.5)                 | 1<br>(2) | 13<br>(3) | 22<br>(10) |
| 第二の染料<br>C. I. 染料No- 132 (n15)  | 0.5        | 1          | 2          | 0.4        | 0.3        | 0.1         | 0.02        | 0.015       | 4             | 0.05               | 0.3<br>DB168*1<br>(0.2) | 0.3<br>DB168<br>(0.2) | 0.3<br>DB154*2<br>(0.3) |          |           |            |
| 染料添加比 (第一): (第二)                | 1:<br>0.25 | 1:<br>0.33 | 1:<br>0.40 | 1:<br>0.13 | 1:<br>0.15 | 1:<br>0.04  | 1:<br>0.004 | 1:<br>0.005 | 1:<br>0.40    | 1:<br>0.10         | 1:<br>0.1               | 1:<br>0.1             | 1:<br>0.28              |          |           |            |
| グリセリン                           | 8          |            | 6          | 5          | 3          |             |             |             | 15            | 5                  | 4                       | 3                     | 3                       | 8        | 5         | 15         |
| ジエチレングリコール                      |            | 15         |            |            |            | 10          | 10          |             |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| ポリエチレングリコール200                  |            |            |            |            |            |             | 10          |             |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| 1,3-プロパンジオール                    |            |            |            |            |            |             |             | 10          |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| チオジグリコール                        |            |            | 6          |            |            |             |             |             |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| 1,3-ジチオール-2-(3-メチル-2-ヒドロキシプロピル) |            |            |            | 2          |            |             |             |             |               |                    |                         |                       |                         |          | 2         |            |
| 2-ヒロリドン                         |            |            |            |            | 3          |             |             |             | 10            |                    | 3                       | 2                     | 4                       |          |           | 10         |
| 8-メチル-2-ヒロリドン                   |            |            |            |            |            |             |             | 1           |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| トリエタノールアミン                      |            |            |            |            | 1          | 1           |             |             |               |                    | 1                       | 1                     | 1                       |          |           |            |
| エタノール                           | 6          |            |            |            | 5          |             |             | 2           |               |                    | 5                       | 4                     | 4                       | 6        |           |            |
| 1-プロパノール                        |            |            | 4          | 3          |            |             |             |             |               | 7                  |                         |                       |                         |          | 3         |            |
| 2-プロパノール                        |            | 3.5        |            |            |            | 2           |             |             |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| リーフィノール465                      |            |            |            |            |            |             | 1           |             | 1             |                    |                         |                       |                         |          |           | 1          |
| α-シクロデキストリン                     |            |            |            |            |            |             |             |             |               | 3                  |                         |                       |                         |          |           |            |

\*1 : DB168-C. I. ダイレクトブラック168

\*2 : DB154-C. I. ダイレクトブラック154

表 3 (つづき)

| 実 施 例            |     |   |    |   |    |   |    |   |    |   |    |   |    |   |    |   | 比 較 例 |    |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|------------------|-----|---|----|---|----|---|----|---|----|---|----|---|----|---|----|---|-------|----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| C1               |     |   |    |   |    |   |    |   |    |   |    |   |    |   |    |   | C2    | C3 | C13 | C12 | C11 | C10 | C9 | C8 | C7 | C6 | C5 | C4 | C3 | C2 | C1 | C2 | C3 |
| 試験 1 耐 水 性       | (1) | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (2) | ◎ | 95 | ◎ | 85 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
| 試験 2 漆 黒 性       | (a) | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (b) | ◎ | 95 | ◎ | 85 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (c) | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (d) | ◎ | 95 | ◎ | 85 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (e) | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
| 試験 3 目 詰 り 回 復 性 |     | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
| 試験 4 吐 出 安 定 性   | (1) | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (2) | ◎ | 95 | ◎ | 85 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
| 試験 5 保 存 安 定 性   |     | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
| 試験 6 画 像 品 質     | (a) | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (b) | ◎ | 95 | ◎ | 85 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (c) | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (d) | ◎ | 95 | ◎ | 85 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
|                  | (e) | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |
| 試験 7 耐 光 性       |     | ◎ | 90 | ◎ | 88 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 90 | ◎ | 92 | ◎ | 95    | ◎  | 88  | ◎   | 90  | ◎   | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 88 | ◎  | 90 | ◎  | 83 |    |    |

表 4

|                                 | 実 施 例    |          |           |           |           |             |           |          |               |                    | 比 較 例    |           |            |
|---------------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|----------|---------------|--------------------|----------|-----------|------------|
|                                 | D1       | D2       | D3        | D4        | D5        | D6          | D7        | D8       | D9            | D10                | D1       | D2        | D3         |
| 第一の染料<br>一般式(I)化合物a. (a14)      | 1<br>(2) | 8<br>(3) | 10<br>(5) | 13<br>(3) | 22<br>(2) | 16<br>(2.5) | 15<br>(5) | 3<br>(3) | 1(9)<br>21(1) | 11(0.5)<br>20(0.5) | 1<br>(2) | 13<br>(3) | 22<br>(10) |
| 第二の染料<br>C. I. 71(14)-144 (a14) | 0.5      | 1        | 2         | 0.4       | 0.3       | 0.1         | 0.02      | 0.015    | 4             | 0.05               |          |           |            |
| 染料添加比 (第一):(第二)                 | 1:0.25   | 1:0.33   | 1:0.40    | 1:0.13    | 1:0.15    | 1:0.04      | 1:0.004   | 1:0.005  | 1:0.40        | 1:0.10             |          |           |            |
| グリセリン                           | 8        |          | 6         | 5         | 3         |             |           |          | 15            | 5                  | 8        | 5         | 15         |
| ジエチレングリコール                      |          | 15       |           |           |           | 10          | 10        |          |               |                    |          |           |            |
| ポリエチレングリコール200                  |          |          |           |           |           |             | 10        |          |               |                    |          |           |            |
| 1,3-プロパンジオール                    |          |          |           |           |           |             |           | 10       |               |                    |          |           |            |
| チオジグリコール                        |          |          | 6         |           |           |             |           |          |               |                    |          |           |            |
| 1,3-ビス(2-ヒドロキシ)プロパン             |          |          |           | 2         |           |             |           |          |               |                    |          | 2         |            |
| 2-ピロリドン                         |          |          |           |           | 3         |             |           |          | 10            |                    |          |           | 10         |
| N-メチル-2-ピロリドン                   |          |          |           |           |           |             |           | 1        |               |                    |          |           |            |
| トリエタノールアミン                      |          |          |           |           | 1         | 1           |           |          |               |                    |          |           |            |
| エタノール                           | 6        |          |           |           | 5         |             |           | 2        |               |                    | 6        |           |            |
| 1-プロパノール                        |          |          | 4         | 3         |           |             |           |          |               | 7                  |          | 3         |            |
| 2-プロパノール                        |          | 3.5      |           |           |           | 2           |           |          |               |                    |          |           |            |
| リーフィノール465                      |          |          |           |           |           |             | 1         |          | 1             |                    |          |           | 1          |
| α-シクロデキストリン                     |          |          |           |           |           |             |           |          |               | 3                  |          |           |            |

表 4 (つづき)

|             | 実 施 例   |         |         |         |         |         |         |         |         |         | 比 較 例   |         |         |
|-------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|             | D1      | D2      | D3      | D4      | D5      | D6      | D7      | D8      | D9      | D10     | D1      | D2      | D3      |
| 試験 1 耐水性    | ◎<br>90 | ◎<br>94 | ○<br>85 | ◎<br>88 | ○<br>85 | ◎<br>90 | ◎<br>88 | ○<br>88 | ○<br>90 | ○<br>90 | ◎<br>90 | ◎<br>87 | ○<br>85 |
| 試験 2 漆黒性    | (a) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
|             | (b) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
|             | (c) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
|             | (d) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
|             | (e) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
| 試験 3 目詰り回復性 | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
| 試験 4 吐出安定性  | (1) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
|             | (2) ○   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
| 試験 5 保存安定性  | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       |
| 試験 6 画像品質   | (a) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
|             | (b) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
|             | (c) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
|             | (d) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
|             | (e) ◎   | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       | ◎       |
| 試験 7 耐光性    | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | △       | ○       | ○       |

表 5

|                               | 実 施 例      |            |            |            |            |            |           |              |             |                   |                            | 比 較 例    |              |                |
|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|--------------|-------------|-------------------|----------------------------|----------|--------------|----------------|
|                               | E1         | E2         | E3         | E4         | E5         | E6         | E7        | E8           | E9          | E10               | E11                        | E1       | E2           | E3             |
| 第一の染料<br>一般式(1) 化合物No. (w/w)  | 1<br>(3)   | 2<br>(3)   | 5<br>(2)   | 7<br>(2.5) | 13<br>(2)  | 18<br>(3)  | 23<br>(3) | 5(4)<br>7(4) | 22(10)      | 5(0.5)<br>22(0.5) | 5(2)                       | 1<br>(3) | 5(4)<br>7(4) | 1<br>(3)       |
| 第二の染料<br>一般式(II) 化合物No. (w/w) | 1(1)       | 4(1.5)     | 2(0.3)     | 3(0.1)     | 6(0.1)     | 5(0.03)    | 9(0.3)    | 3(2)         | 2(0.09)     | 8(0.05)           | 3(0.4)<br>DB168*1<br>(0.2) |          |              | DB154*2<br>(1) |
| 染料添加比 (第一):(第二)               | 1:<br>0.33 | 1:<br>0.50 | 1:<br>0.15 | 1:<br>0.04 | 1:<br>0.05 | 1:<br>0.01 | 1:<br>0.1 | 1:<br>0.25   | 1:<br>0.009 | 1:<br>0.05        | 1:<br>0.3                  |          |              |                |
| グリセリン                         | 6          |            | 3          | 4          | 10         |            |           | 15           |             | 5                 | 3                          | 6        | 15           | 4              |
| ジエチレングリコール                    |            | 15         |            |            |            | 15         |           |              | 10          |                   |                            |          |              |                |
| ポリエチレングリコール400                |            |            |            |            |            |            |           |              | 10          |                   |                            |          |              |                |
| 1,3-プロパンジオール                  |            |            |            |            |            |            | 10        |              |             |                   |                            |          |              |                |
| チオジグリコール                      |            |            |            |            |            |            |           |              |             |                   |                            |          |              |                |
| 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン           |            |            |            | 2          |            |            |           |              |             |                   |                            |          |              | 2              |
| 2-ピロリドン                       |            |            | 3          |            |            |            |           | 10           |             |                   | 3                          |          | 10           |                |
| N-メチル-2-ピロリドン                 |            |            |            |            |            |            | 1         |              |             |                   |                            |          |              |                |
| トリエタノールアミン                    | 0.5        |            | 1          | 1.4        | 2          | 1          |           |              |             |                   | 1                          | 0.5      |              | 1.4            |
| エタノール                         | 4          |            | 4          |            | 5          |            | 2         |              |             |                   | 4                          | 4        |              |                |
| 1-プロパノール                      |            |            |            | 3          |            |            |           |              |             | 7                 |                            |          |              | 3              |
| 2-プロパノール                      |            | 3.5        |            |            |            | 3          |           |              |             |                   |                            |          |              |                |
| リーフィノール465                    |            |            |            |            |            |            |           | 1            | 1           |                   |                            | 1        |              |                |
| α-シクロデキストリン                   |            |            |            |            |            |            |           |              |             | 3                 |                            |          |              |                |

\*1 : DB168=C. I. ダイレクトブラック168

\*2 : DB154=C. I. ダイレクトブラック154

表 5 (55) 表

[illegible]



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年2月9日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】評価試験1：耐水性

(1) 印字サンプルの印字部に水滴を滴下し、自然乾燥させた後のサンプルの状態を観察し、次のように評価した。

◎：初期状態と変化なし、

○：わずかに染料が溶け出しているが、文字ははっきり読み取れる、

△：にじみがあるが、文字は読み取れる、

×：文字がにじみ、読み取れない。

(2) ベタ印字サンプルを24時間水に漬けた。浸漬前のOD値と浸漬後のOD値とから、下記の式に従い、耐水性を評価した。

$$\text{耐水性 (\%)} = \frac{\text{浸漬後のOD値}}{\text{浸漬前のOD値}} \times 100$$

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】評価試験4：吐出安定性

(1) ピエゾ駆動型オンデマンドタイプのインクジェット記録用ヘッド(48ノズル、40μm径)を用い、駆動周波数7.2及び10kHzで1000枚の記録紙に連続印字を行った。その結果を次のように評価した。

○：異常なし

×：吐出不良、印字の乱れが発生

(2) インクジェットプリンターのヘッド内に故意に気泡を入れた後、ドット抜けなく印字が行えるまでのクリーニング操作の回数を次のように評価した。

◎：1回

○：2～3回

△：4～5回

×：5回以上または回復せず

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】

【表1】

表 1

|                               | 実 施 例      |            |          |             |            |             |             |          |              |                    | 比 較 例    |           |           |
|-------------------------------|------------|------------|----------|-------------|------------|-------------|-------------|----------|--------------|--------------------|----------|-----------|-----------|
|                               | A1         | A2         | A3       | A4          | A5         | A6          | A7          | A8       | A9           | A10                | A1       | A2        | A3        |
| 第一の原料<br>一般式 (I) 化合物A (n=10)  | 4<br>(2)   | 7<br>(2.5) | 8<br>(4) | 12<br>(3)   | 13<br>(2)  | 14<br>(2.5) | 17<br>(5)   | 2<br>(3) | 7<br>(9)     | 10(0.5)<br>15(0.5) | 4<br>(2) | 12<br>(3) | 7<br>(10) |
| 第二の原料<br>一般式 (II) 化合物B (n=10) | 6<br>(0.4) | 4<br>(0.3) | 7<br>(1) | 10<br>(0.4) | 7<br>(0.1) | 14<br>(0.5) | 15<br>(0.5) | 2<br>(1) | 4(1)<br>6(1) | {0.1}              |          |           |           |
| 原料組成比 (第一):(第二)               | 1:0.2      | 1:0.12     | 1:0.25   | 1:0.13      | 1:0.05     | 1:0.2       | 1:0.1       | 1:0.33   | 1:0.22       | 1:0.10             |          |           |           |
| グリセリン                         | 8          |            | 6        | 5           | 3          |             |             |          | 15           | 5                  | 8        | 5         | 15        |
| ジエチレングリコール                    |            | 15         |          |             |            | 10          | 10          |          |              |                    |          |           |           |
| ポリエチレングリコール200                |            |            |          |             |            |             | 10          |          |              |                    |          |           |           |
| 1,3-プロパンジオール                  |            |            |          |             |            |             |             | 10       |              |                    |          |           |           |
| チオジグリコール                      |            |            | 10       |             |            |             |             |          |              |                    |          |           |           |
| 1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン            |            |            |          | 2           |            |             |             |          |              |                    |          | 2         |           |
| 2-ピロリドン                       |            |            |          |             | 3          |             |             |          | 10           |                    |          |           | 10        |
| N-メチル-2-ピロリドン                 |            |            |          |             |            |             |             | 1        |              |                    |          |           |           |
| トリエタノールアミン                    |            |            |          |             |            | 1           |             |          |              |                    |          |           |           |
| エタノール                         | 6          |            |          |             | 5          |             |             | 2        |              |                    | 6        |           |           |
| 1-プロパノール                      |            |            | 4        | 3           |            |             |             |          |              | 7                  |          | 3         |           |
| 2-プロパノール                      |            | 3.5        |          |             |            | 2           |             |          |              |                    |          |           |           |
| サ-フィノール45                     |            |            |          |             |            |             | 1           |          | 1            |                    |          |           | 1         |
| α-シクロデキストリン                   |            |            |          |             |            |             |             |          |              | 3                  |          |           |           |

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】

【表3】

表 2

|  | 実 施 例    |          |           |           |           |             |           |          |               |                    | 比 較 例    |           |            |
|--|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|----------|---------------|--------------------|----------|-----------|------------|
|  | B1       | B2       | B3        | B4        | B5        | B6          | B7        | B8       | B9            | B10                | B1       | B2        | B3         |
| 第一の原料<br>一般式 (I) 化合物, (I) 類                                      | 1<br>(2) | 8<br>(3) | 10<br>(5) | 13<br>(3) | 22<br>(2) | 16<br>(2.5) | 15<br>(5) | 3<br>(3) | 1(9)<br>21(1) | 11(0.5)<br>20(0.5) | 1<br>(2) | 13<br>(3) | 22<br>(10) |
| 第二の原料<br>C. 1. 4(1) 4(1) 4(1) 4(1) 4(1) 4(1) 4(1) 4(1) 4(1) 4(1) | 0.5      | 1        | 2         | 0.4       | 0.3       | 0.1         | 0.02      | 0.015    | 4             | 0.05               |          |           |            |
| 炭素添加比 (第一): (第二)   | 1:0.25   | 1:0.33   | 1:0.40    | 1:0.13    | 1:0.15    | 1:0.04      | 1:0.004   | 1:0.005  | 1:0.40        | 1:0.10             |          |           |            |
| グリセリン  | 8        |          | 6         | 5         | 3         |             |           |          | 15            | 5                  | 8        | 5         | 15         |
| ジエチレンタリコール   |          | 15       |           |           |           | 10          | 10        |          |               |                    |          |           |            |
| ポリエチレンタリコール  |          |          |           |           |           |             | 10        |          |               |                    |          |           |            |
| 1,3-プロパンジオール   |          |          |           |           |           |             |           | 10       |               |                    |          |           |            |
| チオジタリコール   |          |          | 6         |           |           |             |           |          |               |                    |          |           |            |
| 1,3-ビス(2-メチル-2-プロピル)ジエチレン  |          |          |           | 2         |           |             |           |          |               |                    |          | 2         |            |
| 2-ピロリドン  |          |          |           |           | 3         |             |           |          | 10            |                    |          |           | 10         |
| 2-メチル-2-ピロリドン  |          |          |           |           |           |             |           | 1        |               |                    |          |           |            |
| トリエタノールアミン   |          |          |           |           | 1         | 1           |           |          |               |                    |          |           |            |
| エタノール  | 6        |          |           |           | 5         |             |           | 2        |               |                    | 6        |           |            |
| 1-プロパノール   |          |          | 4         | 3         |           |             |           |          |               | 7                  |          | 3         |            |
| 2-プロパノール   |          | 3.5      |           |           |           | 2           |           |          |               |                    |          |           |            |
| サフイノール465  |          |          |           |           |           |             | 1         |          | 1             |                    |          |           | 1          |
| α-シクロデkastリン   |          |          |           |           |           |             |           |          |               | 3                  |          |           |            |

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正内容】

【0062】

【表5】

表 3

|                              | 実 施 例      |            |            |            |            |             |             |             |               |                    |                         |                       |                         | 比 較 例    |           |            |
|------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|---------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|----------|-----------|------------|
|                              | C1         | C2         | C3         | C4         | C5         | C6          | C7          | C8          | C9            | C10                | C11                     | C12                   | C13                     | C1       | C2        | C3         |
| 第一の染料<br>一般式(1) 化合物(1) (例)   | 1<br>(2)   | 8<br>(3)   | 10<br>(5)  | 13<br>(3)  | 22<br>(2)  | 16<br>(2.5) | 15<br>(5)   | 3<br>(3)    | 1(9)<br>21(1) | 11(0.5)<br>20(0.5) | 5(3)                    | 5(3)                  | 22(2.5)                 | 1<br>(2) | 13<br>(3) | 22<br>(10) |
| 第二の染料<br>C.1.14(14a-132) (例) | 0.5        | 1          | 2          | 0.4        | 0.3        | 0.1         | 0.02        | 0.015       | 4             | 0.05               | 0.3<br>DB168*1<br>(0.2) | 0.3<br>DB168<br>(0.2) | 0.3<br>DB154*2<br>(0.3) |          |           |            |
| 染料配合比 (第一):(第二)              | 1:<br>0.25 | 1:<br>0.33 | 1:<br>0.40 | 1:<br>0.13 | 1:<br>0.15 | 1:<br>0.04  | 1:<br>0.004 | 1:<br>0.005 | 1:<br>0.40    | 1:<br>0.10         | 1:<br>0.1               | 1:<br>0.1             | 1:<br>0.28              |          |           |            |
| グリセリン                        | 8          |            | 6          | 5          | 3          |             |             |             | 15            | 5                  | 4                       | 3                     | 3                       | 8        | 5         | 15         |
| ジエチレングリコール                   |            | 15         |            |            |            | 10          | 10          |             |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| ポリエチレングリコール200               |            |            |            |            |            |             | 10          |             |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| 1,3-プロパンジオール                 |            |            |            |            |            |             |             | 10          |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| チオジグリコール                     |            |            | 6          |            |            |             |             |             |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| 1,3-ジ(4-ヒドロキシ)ベンゼン           |            |            |            | 2          |            |             |             |             |               |                    |                         |                       |                         |          | 2         |            |
| 1-ピロリドン                      |            |            |            |            | 3          |             |             |             | 10            |                    | 3                       | 2                     | 4                       |          |           | 10         |
| N-メチル-1-ピロリドン                |            |            |            |            |            |             |             | 1           |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| トリエタノールアミン                   |            |            |            |            | 1          | 1           |             |             |               |                    | 1                       | 1                     | 1                       |          |           |            |
| エタノール                        | 6          |            |            |            | 5          |             |             | 2           |               |                    | 5                       | 4                     | 4                       | 6        |           |            |
| 1-プロパノール                     |            |            | 4          | 3          |            |             |             |             |               | 7                  |                         |                       |                         |          | 3         |            |
| 2-プロパノール                     |            | 3.5        |            |            |            | 2           |             |             |               |                    |                         |                       |                         |          |           |            |
| サフィノール465                    |            |            |            |            |            |             | 1           |             | 1             |                    |                         |                       |                         |          |           | 1          |
| α-シクロデキストリン                  |            |            |            |            |            |             |             |             |               | 3                  |                         |                       |                         |          |           |            |

\*1: DB168=C.1.ダイレクタブラック168

\*2: DB154=C.1.ダイレクタブラック154

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】

【表7】

表 4

|                               | 実 施 例    |          |           |           |           |             |           |          |               |                    | 比 較 例    |           |            |
|-------------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|----------|---------------|--------------------|----------|-----------|------------|
|                               | D1       | D2       | D3        | D4        | D5        | D6          | D7        | D8       | D9            | D10                | D1       | D2        | D3         |
| 例一の染料<br>一般式(1)化合物a (r10)     | 1<br>(2) | 8<br>(3) | 10<br>(5) | 13<br>(3) | 22<br>(2) | 16<br>(2.5) | 15<br>(5) | 3<br>(3) | 1(9)<br>21(1) | 11(0.5)<br>20(0.5) | 1<br>(2) | 13<br>(3) | 22<br>(10) |
| 例二の染料<br>C.I.染料(20-144 (r10)) | 0.5      | 1        | 2         | 0.4       | 0.3       | 0.1         | 0.02      | 0.015    | 4             | 0.05               |          |           |            |
| 染料添加比 (例一):(例二)               | 1:0.25   | 1:0.33   | 1:0.40    | 1:0.13    | 1:0.15    | 1:0.04      | 1:0.004   | 1:0.005  | 1:0.40        | 1:0.10             |          |           |            |
| グリセリン                         | 8        |          | 6         | 5         | 3         |             |           |          | 15            | 5                  | 8        | 5         | 15         |
| ジエチレングリコール                    |          | 15       |           |           |           | 10          | 10        |          |               |                    |          |           |            |
| ポリエチレングリコール200                |          |          |           |           |           |             | 10        |          |               |                    |          |           |            |
| 1,1-プロパンジオール                  |          |          |           |           |           |             |           | 10       |               |                    |          |           |            |
| チオジグリコール                      |          |          | 6         |           |           |             |           |          |               |                    |          |           |            |
| 1,3-ジメチル-2-イソブチル              |          |          |           | 2         |           |             |           |          |               |                    |          | 2         |            |
| 2-ピロリドン                       |          |          |           |           | 3         |             |           |          | 10            |                    |          |           | 10         |
| N-メチル-2-ピロリドン                 |          |          |           |           |           |             |           | 1        |               |                    |          |           |            |
| トリエタノールアミン                    |          |          |           |           | 1         | 1           |           |          |               |                    |          |           |            |
| エタノール                         | 6        |          |           |           | 5         |             |           | 2        |               |                    | 6        |           |            |
| 1-プロパノール                      |          |          | 4         | 3         |           |             |           |          |               | 7                  |          | 3         |            |
| 2-プロパノール                      |          | 3.5      |           |           |           | 2           |           |          |               |                    |          |           |            |
| サ-フィノール405                    |          |          |           |           |           |             |           |          |               |                    |          |           |            |
| α-シクロデkastリン                  |          |          |           |           |           |             | 1         |          | 1             | 3                  |          |           | 1          |

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】

【表9】

表 5

|                            | 実 施 例      |            |            |            |            |            |           |              |             |                   |                            | 比 較 例    |              |                |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|--------------|-------------|-------------------|----------------------------|----------|--------------|----------------|
|                            | E1         | E2         | E3         | E4         | E5         | E6         | E7        | E8           | E9          | E10               | E11                        | E1       | E2           | E3             |
| 第一の原料<br>一般式(1)化合物a, (w1%) | 1<br>(3)   | 2<br>(3)   | 5<br>(2)   | 7<br>(2.5) | 13<br>(2)  | 18<br>(3)  | 23<br>(3) | 5(4)<br>7(4) | 22(10)      | 5(0.5)<br>22(0.5) | 5(2)                       | 1<br>(3) | 5(4)<br>7(4) | 1<br>(3)       |
| 第二の原料<br>一般式(2)化合物b, (w2%) | 1(1)       | 4(1.5)     | 2(0.3)     | 3(0.1)     | 6(0.1)     | 5(0.03)    | 9(0.3)    | 3(2)         | 2(0.09)     | 8(0.05)           | 3(0.4)<br>DB168*1<br>(0.2) |          |              | DB154*2<br>(1) |
| 原料添加比 (第一):(第二)            | 1:<br>0.33 | 1:<br>0.50 | 1:<br>0.15 | 1:<br>0.04 | 1:<br>0.05 | 1:<br>0.01 | 1:<br>0.1 | 1:<br>0.25   | 1:<br>0.009 | 1:<br>0.05        | 1:<br>0.3                  |          |              |                |
| グリセリン                      | 6          |            | 3          | 4          | 10         |            |           | 15           | 10          | 5                 | 3                          | 6        | 15           | 4              |
| ジエチレングリコール                 |            | 15         |            |            |            | 15         |           |              |             |                   |                            |          |              |                |
| ポリエチレングリコール100             |            |            |            |            |            |            |           |              | 10          |                   |                            |          |              |                |
| 1,3-プロパンジオール               |            |            |            |            |            |            | 10        |              |             |                   |                            |          |              |                |
| チオジグリコール                   |            |            |            |            |            |            |           |              |             |                   |                            |          |              |                |
| 1,3-ジメチル-2-イミダゾリタリオン       |            |            |            | 2          |            |            |           |              |             |                   |                            |          |              | 2              |
| 1-ピロリドン                    |            |            | 3          |            |            |            |           | 10           |             |                   | 3                          |          | 10           |                |
| 11-メチル-2-ピロリドン             |            |            |            |            |            |            | 1         |              |             |                   |                            |          |              |                |
| トリエタノールアミン                 | 0.5        |            | 1          | 1.4        | 2          | 1          |           |              |             |                   | 1                          | 0.5      |              | 1.4            |
| エタノール                      | 4          |            | 4          |            | 5          |            | 2         |              |             |                   | 4                          | 4        |              |                |
| 1-プロパノール                   |            |            |            | 3          |            |            |           |              |             | 7                 |                            |          |              | 3              |
| 2-プロパノール                   |            | 3.5        |            |            |            | 3          |           |              |             |                   |                            |          |              |                |
| サ-フィノール65                  |            |            |            |            |            |            |           | 1            | 1           |                   |                            | 1        |              |                |
| α-シクロデキストリン                |            |            |            |            |            |            |           |              |             | 3                 |                            |          |              |                |

\*1: DB168=C.I.ダイレクトブラック168

\*2: DB154=C.I.ダイレクトブラック154

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】

【表10】

表 5 (つづき)

|             | 実 施 例     |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           | 比 較 例 |    |    |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|----|----|
|             | E1        | E2        | E3        | E4        | E5        | E6        | E7        | E8        | E9        | E10       | E11       | E1    | E2 | E3 |
| 試験 1 耐水性    | (1)<br>◎  | (2)<br>◎  | (3)<br>◎  | (4)<br>◎  | (5)<br>◎  | (6)<br>◎  | (7)<br>◎  | (8)<br>◎  | (9)<br>◎  | (10)<br>◎ | (11)<br>◎ | ◎     | ◎  | △  |
| 試験 2 発熱性    | (a)<br>◎  | (b)<br>◎  | (c)<br>◎  | (d)<br>◎  | (e)<br>◎  | (f)<br>◎  | (g)<br>◎  | (h)<br>◎  | (i)<br>◎  | (j)<br>◎  | (k)<br>◎  | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (l)<br>◎  | (m)<br>◎  | (n)<br>◎  | (o)<br>◎  | (p)<br>◎  | (q)<br>◎  | (r)<br>◎  | (s)<br>◎  | (t)<br>◎  | (u)<br>◎  | (v)<br>◎  | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (w)<br>◎  | (x)<br>◎  | (y)<br>◎  | (z)<br>◎  | (aa)<br>◎ | (ab)<br>◎ | (ac)<br>◎ | (ad)<br>◎ | (ae)<br>◎ | (af)<br>◎ | (ag)<br>◎ | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (ah)<br>◎ | (ai)<br>◎ | (aj)<br>◎ | (ak)<br>◎ | (al)<br>◎ | (am)<br>◎ | (an)<br>◎ | (ao)<br>◎ | (ap)<br>◎ | (aq)<br>◎ | (ar)<br>◎ | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (as)<br>◎ | (at)<br>◎ | (au)<br>◎ | (av)<br>◎ | (aw)<br>◎ | (ax)<br>◎ | (ay)<br>◎ | (az)<br>◎ | (ba)<br>◎ | (bb)<br>◎ | (bc)<br>◎ | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 3 目詰り回復性 | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 4 吐出安定性  | (1)<br>◎  | (2)<br>◎  | (3)<br>◎  | (4)<br>◎  | (5)<br>◎  | (6)<br>◎  | (7)<br>◎  | (8)<br>◎  | (9)<br>◎  | (10)<br>◎ | (11)<br>◎ | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (12)<br>◎ | (13)<br>◎ | (14)<br>◎ | (15)<br>◎ | (16)<br>◎ | (17)<br>◎ | (18)<br>◎ | (19)<br>◎ | (20)<br>◎ | (21)<br>◎ | (22)<br>◎ | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 5 保存安定性  | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 6 画像品質   | (a)<br>◎  | (b)<br>◎  | (c)<br>◎  | (d)<br>◎  | (e)<br>◎  | (f)<br>◎  | (g)<br>◎  | (h)<br>◎  | (i)<br>◎  | (j)<br>◎  | (k)<br>◎  | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (l)<br>◎  | (m)<br>◎  | (n)<br>◎  | (o)<br>◎  | (p)<br>◎  | (q)<br>◎  | (r)<br>◎  | (s)<br>◎  | (t)<br>◎  | (u)<br>◎  | (v)<br>◎  | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (w)<br>◎  | (x)<br>◎  | (y)<br>◎  | (z)<br>◎  | (aa)<br>◎ | (ab)<br>◎ | (ac)<br>◎ | (ad)<br>◎ | (ae)<br>◎ | (af)<br>◎ | (ag)<br>◎ | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (ah)<br>◎ | (ai)<br>◎ | (aj)<br>◎ | (ak)<br>◎ | (al)<br>◎ | (am)<br>◎ | (an)<br>◎ | (ao)<br>◎ | (ap)<br>◎ | (aq)<br>◎ | (ar)<br>◎ | ◎     | ◎  | ◎  |
|             | (as)<br>◎ | (at)<br>◎ | (au)<br>◎ | (av)<br>◎ | (aw)<br>◎ | (ax)<br>◎ | (ay)<br>◎ | (az)<br>◎ | (ba)<br>◎ | (bb)<br>◎ | (bc)<br>◎ | ◎     | ◎  | ◎  |
| 試験 7 耐光性    | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎         | ◎     | ◎  | ◎  |

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平5-35725  
 (32) 優先日 平5 (1993) 2月24日  
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願平5-105579  
 (32) 優先日 平5 (1993) 5月6日  
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**